

HYDROLYSIS SOL FOR FORMING TITANIUM OXIDE FILM AND PHOTOCATALYST STRUCTURE

Patent Number: JP2000103621
Publication date: 2000-04-11
Inventor(s): KOGA SHOTARO
Applicant(s): NOK CORP
Requested Patent: ☐ JP2000103621
Application Number: JP19980274081 19980928
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G23/053; B01J13/00; B01J21/06; B01J35/02; C09D139/06; C09D185/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a photocatalyst titanium dioxide structure capable of efficiently carrying out the degradation treatments of organic substances in liquid phases, especially water treatments, and to provide a hydrolysis sol for forming titanium dioxide films.
SOLUTION: This hydrolysis sol for forming titanium dioxide films contains the hydrolysis product of an alkoxy titanium and polyvinyl pyrrolidone. The method for producing the photocatalyst titanium dioxide structure comprises a process for coating the surface for a substrate with a hydrolysis sol for forming the titanium dioxide films and a process for heating the coated surface. The titanium dioxide in the photocatalyst titanium dioxide structure preferably has an anatase type structure.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2000-103621

Publication Date: April 11, 2000

Inventor: Shotaro KOGA

Applicant: NOK Co., Ltd.

Title: Hydrolysis sol for forming titanium oxide film, and photocatalyst structure

[0025] By creating a titanium oxide film using the hydrolysis sol to which PVP is added according to the present invention, the crystal structure of the titanium oxide film is formed such that the c-axis orientation property (in a crystal structure, x- and y- axes correspond to a-axis, while z-axis corresponds to c-axis) is enhanced compared to when PVP is not added. In other words, the present inventor discovered that titanium oxide crystal having anatase structure along the c-axis can be grown by adding PVP. When the c-axis orientation property is enhanced, a titanium oxide film having anatase structure alone, which exhibits an excellent photocatalytic characteristic, can be formed near the surface of a medium (along the c-axis), and this is considered highly effective when performing water treatment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-103621
(P2000-103621A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053	4 G 0 4 7
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	C 4 G 0 6 5
21/06		21/06	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	J 4 J 0 3 8
C 0 9 D 139/06		C 0 9 D 139/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-274081

(22) 出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 古賀 正太郎

茨城県つくば市和台25 エヌオーケー株式
会社内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン膜形成用加水分解ソルおよび光触媒構造体

(57) 【要約】

【課題】 特に、水処理等の液相における有機物の分解処理を効率的に行うことのできる酸化チタン光触媒構造体の製造方法及び酸化チタン膜形成用加水分解ソルを提供する。

【解決手段】 アルコキシチタンの加水分解生成物およびポリビニルピロリドンを含む酸化チタン膜形成用加水分解ソル、及び該酸化チタン膜形成用加水分解ソルを基体表面に塗布する工程と、該塗布面を加熱する工程を有する、酸化チタン光触媒構造体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシチタンの加水分解生成物およびポリビニルピロリドンを含む、酸化チタン膜形成用加水分解ソル。

【請求項2】 前記酸化チタン膜形成用加水分解ソル中のポリビニルピロリドンの含有量は1～30重量%である、

請求項1記載の酸化チタン膜形成用加水分解ソル。

【請求項3】 アルコキシチタンの加水分解生成物およびポリビニルピロリドンを含む酸化チタン膜形成用加水分解ソルを基材表面に塗布する工程と、
該塗布面を加熱する工程を有する、
酸化チタン光触媒構造体の製造方法。

【請求項4】 前記光触媒構造体中の酸化チタンはアナターゼ型構造を有する、

請求項3記載の酸化チタン光触媒構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルコキシチタンの加水分解生成物及びポリビニルピロリドンを含む酸化チタン膜形成用加水分解ソル、及び該加水分解ソルにより基材表面に酸化チタン膜が生成された光触媒構造体、特に水中に含まれる有機物の分解に優れた効果を発揮する光触媒構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 水質、大気、土壌汚染等の環境問題は年々重要視されてきており、人為起源の化学物質、特に有機溶剤、農薬、活性剤等の汚染物質及び人体に悪影響を及ぼすウイルス、菌等の除去が望まれている。

【0003】 従来から、これら汚染物質や病原菌を除去する方法としては、例えば、紫外線ランプを用いたオゾン処理する方法が知られている。しかし、この方法は、オゾンが残存するため、さらにこれを除去する技術が必要である。

【0004】 また、酸化チタンを代表とする光触媒により化学物質を除去する方法も知られており、太陽光等の光エネルギーを利用するためクリーンで、現在注目を集めている技術である。

【0005】 ところで、上記光触媒を用いた環境浄化法のうち、水処理等の液相における有機物の分解処理に関しては、処理後の光触媒の分離が困難であり、実用化が遅れている分野である。

【0006】 この問題を解決するため、例えば、特開平7-100378号方法に記載されているように、膜状の光触媒を用いた検討がなされている。

【0007】 また、特開平8-196903号公報及び特開平8-99041号公報には、水処理等を目的として、ポリエチレングリコール又はポリエチレンオキサイドを添加したチタニアソルを多孔体表面にコーティングし、加熱焼成した多孔質光触媒の製造方法が記載されて

いる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来の光触媒を用いる水処理法のうち、膜状の光触媒を用いる方法は、光触媒の分離が不要となったものの、光触媒の活性が乏しく、膜状光触媒の有機物の分解効率が低いという問題がある。

【0009】 また、特開平8-196903号公報及び特開平8-99041号公報記載の多孔質光触媒を用いる方法は、水処理等にある程度の効果を有するものの、その効果はまだ十分とは言えない。

【0010】 そこで、本発明は、酸化チタン膜形成用加水分解ソル、及び該酸化チタン膜形成用加水分解ソルを用いる、水処理等の液相における有機物の分解処理を効率的に行うことのできる酸化チタン光触媒構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決すべく、本発明は、アルコキシチタンの加水分解生成物及びポリビニルピロリドンを含む酸化チタン膜形成用加水分解ソル、並びに該酸化チタン膜形成用加水分解ソルを基材表面に塗布する工程と、該塗布面を加熱する工程を有することを特徴とする、酸化チタン光触媒構造体の製造方法を提供する。

【0012】 本発明の酸化チタン膜形成用加水分解ソルは、アルコキシチタンの加水分解生成物及びポリビニルピロリドンを含む。前記酸化チタン膜形成用加水分解ソルは、ポリビニルピロリドンを、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～15重量%含有している。

【0013】 また、本発明において、前記光触媒構造体中の酸化チタンは、アナターゼ型構造を有するのが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、上述したように、アルコキシチタンの加水分解生成物及びポリビニルピロリドンを含むことを特徴とする酸化チタン膜形成用加水分解ソル、並びに該酸化チタン膜形成用加水分解ソルを用いる光触媒構造体の製造方法である。

【0015】 本発明の酸化チタン膜形成用加水分解ソルは、アルコキシチタンの加水分解生成物及びポリビニルピロリドンを含む。本発明に用いられるアルコキシチタンとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-ブトキシチタン等を挙げることができる。

【0016】 本発明の酸化チタン膜形成用加水分解ソルは、アルコキシチタンを加水分解させることによって調

製することができる。アルコキシチタンは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール及び所定量の水の混合溶媒に希釈又は溶解して用いられる。

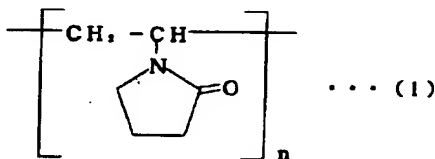
【0017】アルコキシチタンは水分により加水分解し、水酸化チタンの微粒子となる。これに引き続き、さらに互いに結びついて（縮合）、隙間の多い網目構造とを形成して、加水分解ゾルを得ることができる。

【0018】本発明においては、上記アルコキシチタンのアルコール溶液に、さらにジエタノールアミンやトリエタノールアミン等の安定化剤を添加するのが好ましい。安定化剤を添加することにより、分子レベルで均一な、透明かつ安定な加水分解ゾルを得ることができる。安定化剤の添加量は、本発明の酸化チタン膜形成用加水分解ゾルに対して、3～15重量%程度が好ましい。3重量%以下の添加では安定剤の添加効果に乏しく、15重量%を越える場合には膜形成が困難となる。

【0019】本発明に用いられるポリビニルピロリドン（以下、「PVP」と略す。）は、一般式（1）

【0020】

【化1】



【0021】（式中、nは任意の自然数を表す。）で表されるN-ビニル-2-ピロリドンの重合体である。PVPは、例えば、ビニルピロリドンの水溶液を、少量のアンモニアの存在下で過酸化水素触媒を用いて重合させることにより得ることができる。工業的には、分子量10,000～360,000程度のものが製造されている。品種は、K価（フィンケンチャーの粘度式）で分類されて示されている。

【0022】本発明に用いられるPVPは、その分子量やK価に特に制限はないが、一般的には、分子量5,000～15,000程度、K価10～20のものが好ましい。この範囲において、ゾル中におけるPVPの状態が最適化され、配向性向上の効果が顕著になる。

【0023】本発明の酸化チタン膜形成用加水分解ゾルは、上記アルコキシチタンのアルコール溶液に適切な安定化剤を添加し、さらにPVPを加えて調製する。PVPは、酸化チタン膜形成用加水分解ゾルに対し、1～30重量%、好ましくは3～15重量%となるように添加するのが好ましい。

【0024】PVPの添加量が1重量%未満の場合には、PVP添加の効果に乏しく、PVPの添加量が30重量%を越えると、酸化チタン形成用加水分解ゾルの粘度が増大し、薄膜の作製が困難となる。

【0025】本発明のPVPを添加した酸化チタン膜形成用加水分解ゾルを用いて酸化チタン膜を形成すると、酸化チタン膜の結晶構造において、PVP無添加の場合に比してc軸（結晶構造の軸との関係では、x、y軸がa軸、z軸がc軸となる。）配向性が向上する。即ち、PVPを添加することによって、c軸方向にアナターゼ構造の酸化チタンの結晶が成長することが本発明者らによって明らかになった。c軸配向性が向上すると、基材表面近傍（c軸方向）に光触媒特性に優れるアナターゼ構造を有する酸化チタン膜のみを形成することができ、特に水処理に優れた効果を発揮するものと考えられる。

【0026】次いで、以上のようにして調製される酸化チタン膜形成用加水分解ゾルを用いて、基材表面にゲル膜を形成させる。

【0027】基材表面にゲル膜を形成する方法としては、ディップコーティング法、スピンコーティング法あるいはスプレー法等がある。ディップコーティング法は、酸化チタン膜形成用加水分解ゾル溶液中に、基材を浸漬させることにより、基材表面にゲル膜を形成する方法である。スピンコーティング法は、回転台上に基材を設置して、基材を回転させながら加水分解ゾル溶液を塗布する方法である。また、スプレー法は、基材上にスプレーノズルより加水分解ゾル溶液をスプレーさせることにより、基材表面にゲル膜を形成する方法である。

【0028】次いで、このものを、300～700℃、好ましくは400～700℃の温度で、10分間～3時間程度の加熱処理を行い、基材上に、例えば、膜厚0.02～10μm程度の酸化チタン膜を成膜することにより、本発明の光触媒構造体を製造することができる。

【0029】このようにして得られる酸化チタン膜の結晶構造は、光触媒活性に優れるアナターゼ型構造のみを有することが好ましいが、アナターゼ型構造とルチル型構造との混合構造であってもよい。

【0030】本発明の光触媒構造体に用いることのできる基材としては、例えば、各種ガラス、セラミックス、金属、耐熱性プラスチック等の700℃程度の耐熱性を有するものであれば、特に制限はない。

【0031】なお、基材として有機物を用いる場合には、酸化チタンによる光分解から保護するために、基材と酸化チタン膜との間に保護層を設けることも好ましい。かかる保護層を形成する材料としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化珪素等の無機材料、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の有機材料等が挙げられる。

【0032】以上のようにして製造される本発明の光触媒構造体は、太陽光、人工光等により、活性化され、各種有機物を分解する。本発明の光触媒構造体は、空気、水中等に存する各種有機物の分解作用、殺菌作用等の優れた効果を有する。

【0033】本発明の光触媒構造体は、特に水中に存在する界面活性剤、アルコール等の有機物の光分解におい

て、分解効率に優れた特性を発揮する。

【0034】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、以下に述べるのはあくまで一実施例であり、使用環境、水中の有機物濃度等により、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、例えば、アルコキシチタンやPVP添加量、酸化チタン膜の膜厚、基材の種類等を適宜変更することが可能である。

【0035】実施例1

10 先ず、エタノール30.0mlに水0.90mlを加えて攪拌し、エタノール-水混合液を調製した。これとは別に、エタノール70mlに、テトライソプロポキシチタン14.3ml及びジエタノールアミン4.83ml加えた溶液を調製した。このアルコキシチタン溶液を攪拌しながら、ここへ先に調製したエタノール-水混合液を滴下した。滴下終了後、この液をさらに5時間攪拌、熟成し、これを原料ゾルとした。

【0036】次に、この原料ゾルに、添加剤であるポリビニルピロリドン（PVP、Mw=約10,000）を、PVPの量が全体の12.3重量%となるように添加し、攪拌して無色透明のPVP添加ゾルを得た。

【0037】次いで、上記で得たPVP添加ゾルをディッピング法により、石英ガラス管（外径8mm、内径6mm、高さ30mm）表面に塗布し、100℃で30分間乾燥した後、さらに700℃（昇温速度2℃/minで100℃から連続的に昇温した。）で60分間加熱処理を施し、膜厚4nmの酸化チタン膜を成膜することにより、本発明の光触媒構造体を作製した。

【0038】以上のようにして作製した光触媒構造体を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10ppm水溶液に入れ、ブラックライトを照射した。光照射10時間後のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分解率は23%であった。

【0039】実施例2

実施例1で作製した光触媒構造体を、イソプロパノール1,000ppm水溶液に入れ、実施例1と同様にしてブラックライトを照射した。光照射10時間後のイソプロパノールの分解率は10%であった。

【0040】比較例1

40 PVPを添加しなかった以外は実施例1と同様にして、酸化チタン膜形成用加水分解ゾルを調製し、これを用いて、実施例1と同様にして、比較例の光触媒構造体を作製した。

【0041】次いで、作製した光触媒構造体を、ドデシ

ルベンゼンスルホン酸ナトリウム10ppm水溶液に入れ、ブラックライトを照射した。光照射10時間後のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分解率は9.7%であり、実施例1の場合よりも低い値であった。

【0042】比較例2

比較例1で作製した光触媒構造体を、イソプロパノール1,000ppm水溶液に入れ、実施例1と同様にしてブラックライトを照射した。光照射10時間後のイソプロパノールの分解率は8.9%であり、実施例2の場合よりも低い値であった。

【0043】比較例3

先ず、エタノール30.0mlに水0.90mlを加えて攪拌し、エタノール-水混合液を調製した。これとは別に、エタノール70mlに、テトライソプロポキシチタン14.3ml及びジエタノールアミン4.83ml加えた溶液を調製した。このアルコキシチタン溶液を攪拌しながら、ここへ先に調製したエタノール-水混合液を滴下した。滴下終了後、この液をさらに5時間攪拌、熟成し、これを原料ゾルとした。

20 【0044】次に、この原料ゾルに、添加剤であるポリエチレングリコール（PEG、Mw=約2,000）を、PEGの量が全体の12重量%となるように添加し、攪拌して無色透明のPEG添加ゾルを得た。

【0045】次いで、上記で得たPEG添加ゾルを用いて、実施例1と同様にして比較例の光触媒構造体を作製した。

【0046】以上のようにして作製した光触媒構造体を、イソプロパノール1,000ppm水溶液に入れ、実施例1と同様にしてブラックライトを照射した。光照射10時間後のイソプロパノールの分解率は9.7%であり、実施例2の場合よりも低い値であった。

【0047】比較例4

比較例3で作製した光触媒構造体を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10ppm水溶液に入れ、ブラックライトを照射した。光照射10時間後のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分解率は19%であり、実施例1の場合よりも低い値であった。

【0048】

40 【発明の効果】以上説明したように、本発明の光触媒構造体は、ポリビニルピロリドン含有する酸化チタン膜形成用加水分解ゾルを用いることに特徴を有し、優れた光触媒活性、特に水中における有機物の分解において、分解効率に優れた特性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別記号

C 0 9 D 185/00

F I

C 0 9 D 185/00

キーワード(参考)

Fターム(参考) 4G047 CA02 CA10 CB06 CC03 CD07
4G065 AA06 AB01Y AB02Y AB03X
AB03Y AB16Y AB17Y AB30Y
BA07 BB07 CA13 DA04 EA01
EA10 FA01
4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 BA04A
BA04B BA14B BA21C BA22C
BA37 BA48A BA48C BC50C
BE06C BE19C BE38C CA01
CA10 CA11 EA08 EB15Y
EC22X EC22Y FA01 FA03
FB23 FB30 FB57 FC02 FC04
FC08
4J038 EA011 HA216 KA04